University of Tsukuba Library

Heterostructural control of metal chalcogenide nanoparticles

著者	猿山 雅亮
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 5632, 2011.3.25 Includes bibliographical references
発行年	2011
URL	http://hdl.handle.net/2241/113128

【111】

氏　名（本籍）	猿山雅亮（群馬県）
学位の種類	博　士（理　学）
学位記番号	博甲第 5632 号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	**Heterostructural Control of Metal Chalcogenide Nanoparticles** （金属カルコゲニドナノ粒子のヘテロ構造制御）

主　査	筑波大学教授	博士（工学）	寺西利治
副　査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎
副　査	筑波大学教授	理学博士	齋藤一弥
副　査	筑波大学教授	理学博士	守橋健二

論文の内容の要旨

本論文は、単一成分からなる金属カルコゲニドナノ粒子と複数成分からなる金属カルコゲニドヘテロ構造ナノ粒子の構造制御、および、構造特異光学特性に関する成果をまとめたものである。半導体ナノ粒子の高効率光触媒材料や光電変換材料への応用のため、金属カルコゲニドナノ粒子の新しい構造制御法の開発が求められていた。本論文では、塩化物イオンと界面活性剤の添加・加熱による Ostwald ライプニングの促進により Cd カルコゲニドナノ粒子の劇的な構造変態を引き起こすことに成功した。また、seed-mediated 成長法によって PdS_x ナノ粒子に Co_9S_8 または CdS を成長させることで、三相分離 $PdS_x/Co_9S_8/PdS_x$ ナノピーナッツおよび花型 Pd_xCd_yS/CdS ナノ粒子が選択的に生成し、一方、CdS ナノ粒子に PdS_x を成長させることで、ダンベルや鎖状構造を持つ CdS/PdS_x/CdS ナノ粒子が選択的に生成することを見出した。さらに、CdS ナノ粒子のアニオン交換によって CdS/CdTe ヘテロ構造ナノ粒子の合成に成功し、粒子内で空間的に電荷分離させることができた。

本論文ではまず、CdE（E=S, Se, or Te）ナノ粒子のライプニング現象による、新しいサイズ・構造制御法の開発を行った。粒径 3.4 ± 0.5 nm の zincblende 型（*zb*）CdS ナノ粒子のジ -n- オクチルエーテル溶液に、塩化物イオン、オレイン酸、オレイルアミンを加えて 260℃で 20 分加熱すると、17 × 30 nm のサイズ均一性に優れた wurtzite 型（*w*）の六角柱型ナノ粒子（ナノペンシル）へ劇的に構造変態することを発見した。構造変態した粒子のサイズは、反応温度や塩化物イオン濃度で 5~100 nm 超の範囲で制御することが可能であった。構造変態のメカニズムについて詳細に検討した結果、塩化物イオンと界面活性剤（オレイン酸、オレイルアミン）が CdS 種粒子の溶解を促進させ、Ostwald ライプニングが活発になることによって、大きな構造変態が生じることを明らかにした。この構造変態の手法は、CdSe、CdTe ナノ粒子にも応用でき、汎用性の高い手法であることを実証した。

次に、複数成分からなる金属カルコゲニドヘテロ構造ナノ粒子の構造制御を目的に、PdS_x ナノ粒子を種粒子として用いた seed-mediated 成長法について検討した。PdS_x ナノ粒子のジ -n- オクチルエーテル溶液に $Co(acac)_2$ と 1- オクタデカンチオールを加えて 230℃で 40 分加熱したところ、両端が PdS_x 相、中央が Co_9S_8 相からなるピーナッツ形状ナノ粒子（硫化 PdCoPd ナノピーナッツ）が選択的に生成した。HRTEM 観察か

らは、両端の PdS_x 相はアモルファスであり、中央の Co_9S_8 相は結晶構造を持つことが確認された。また、PdS_x 相と Co_9S_8 相の界面は必ず Co_9S_8 相の {001} 面であった。形成メカニズムについて検討したところ、まず PdS_x 粒子上で Co_9S_8 相が成長することでナノどんぐりが生成し、その後ナノどんぐりの Co_9S_8 相同士が融合し、ナノピーナッツが生成することが分かった。同様の手法を用いて、PdS_x ナノ粒子への CdS 相の成長を試みところ、Pd_xCd_yS 相を中心に 1~4 つの CdS 相が成長した花型のヘテロ構造ナノ粒子が得られた。PdS_x 種粒子はアモルファスであるにもかかわらず、反応後のコア相が結晶性なのは、Cd^{2+} イオンが PdS_x 粒子に拡散し、熱による結晶構造変態が生じたためと考えられる。CdS と Pd 種の接合が容易に形成することが明らかとなったので、さらなる新規異方性相分離構造の創製を目的に、CdS ナノ粒子を種に用いた seed-mediated 成長法を行ったところ、2 つの CdS 相が 1 つの PdS_x 相で結び付けられたダンベル型のヘテロ構造ナノ粒子が選択的に得られた。CdS/PdS_x/CdS ダンベル構造は、2 つの CdS/PdS_x ダイマー構造の PdS_x 相同士が融合して形成することも明らかにした。ロッド状の CdS 種ナノ粒子を用いると、ロッド端に PdS_x 相が成長し、その後の PdS_x 相の融合によってロッドが主に長軸方向につながれた鎖型のナノ構造体を得ることができた。このように、seed-mediated 成長法を利用することにより、種粒子の化学種や形状に依存したヘテロ構造ナノ粒子を選択的に合成できることを示すことができた。

金属カルコゲニドヘテロ構造ナノ粒子を得るもう一つの方法として、イオン交換反応が挙げられる。そこで、タイプⅡ型ヘテロ接合を持ち、電荷分離状態を作りやすい CdS/CdTe ヘテロ構造ナノ粒子の合成を目的に、CdS ナノ粒子の Te によるアニオン交換反応を行い、それに伴う粒子の構造変化、反応メカニズム、光学特性について詳細に検討を行った。粒径 ~10 nm の *w*-CdS ナノ粒子のオレイルアミン溶液を 260℃に加熱したところにテルル化トリ -*n*- オクチルホスフィン（TOP=Te）を加えると、反応溶液は CdS 由来の黄色から CdTe 由来の黒色へと徐々に変化し、アニオン交換が進行した。結晶構造の時間変化を XRD で追跡すると、*w*-CdS 由来のピーク位置に変化はなく、新たに出現したピークは純粋な *zb*-CdTe に帰属できることから、アニオン交換中 CdS と CdTe は混ざり合わずほぼ完全に相分離しており、界面が *w*-CdS(002)/*zb*-CdTe(111) になるように構造緩和することで相分離構造が形成していることが明らかになった。部分的アニオン交換によって合成した CdS/CdTe ヘテロ構造ナノ粒子内の励起キャリアダイナミクスを調べるために、フェムト秒過渡吸収スペクトルを測定したところ、CdS が吸収できない 600 nm のポンプ光を用いた過渡吸収測定では、CdS のバンドギャップエネルギーにおいてブリーチングが生じた。このことは CdS の伝導帯に電子が生成したことを示しており、ポンプ光を吸収した CdTe 中の励起電子の CdS への移動、および CdTe（価電子帯）→ CdS（伝導帯）の間接遷移によって $CdTe^{+}$-CdS の電荷分離状態が形成したと考えられる。ヘテロ接合の形成が CdTe/CdS 間の効率的な電子移動を可能にしていることが明らかになり、*w*-CdS/*zb*-CdTe ヘテロ構造ナノ粒子は高効率な光触媒や太陽電池への応用が期待できる。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、Ostwald ライプニングによる Cd カルコゲニドナノ粒子の劇的な構造変態法の開発に成功した。また、seed-mediated 成長法を駆使することにより、複数成分からなる様々な金属カルコゲニドヘテロ構造ナノ粒子構造制御を行い、種粒子の化学種や形状に依存したヘテロ構造ナノ粒子を選択的に合成できることを明らかにした。さらに、金属カルコゲニドナノ粒子のアニオン交換反応により CdS/CdTe ヘテロ構造ナノ粒子の合成・同定、ならびに、CdS/CdTe ヘテロ接合界面を通した空間電荷分離に成功し、金属カルコゲニドナノ粒子の高効率光触媒や光電変換材料への応用を大きく前進させたと考えられる。これらの研究成果は大きな学術的貢献であり、物理化学分野の新しい可能性を切り開いた極めて価値の高い論文である。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。